

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-279121

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C09J179/04
C09J163/00
C09J201/00
H01B 1/20
H01R 11/01

(21)Application number : 08-092075

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1996

(72)Inventor : TSUKAGOSHI ISAO
MATSUDA KAZUYA
KOBAYASHI KOJI**(54) ADHESIVE COMPOSITION AND CONNECTION MEMBER CONSISTING OF THE COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition, capable of giving a bonded part which has high reliability and is easily repaired with a widely used solvent, and to obtain a connection member.

SOLUTION: This adhesive composition is composed of a cyanate ester resin, an epoxy resin and a latent curing agent as essential components, and the composition preferably contains a thermoplastic resin. Preferably, the content of the cyanate ester resin is $\leq 25\text{wt.}\%$ and that of the epoxy resin containing the latent curing agent is $\geq 30\text{wt.}\%$. Further, it is preferable that the latent curing agent be an ion-polymerizable catalyst-type curing agent and is a microcapsule-type material. Furthermore, the objective connection member is composed of the adhesive composition and 0.1-20vol.% of electroconductive particles based on the adhesive composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 7 9 1 2 1

(43) 公開日 平成9年 (1997) 10月28日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|--------|--------|---------|--------------|
| C 0 9 J | 179/04 | J G C | C 0 9 J | 179/04 J G C |
| | 163/00 | J F K | | 163/00 J F K |
| | 201/00 | J A Q | | 201/00 J A Q |
| H 0 1 B | 1/20 | | H 0 1 B | 1/20 D |
| H 0 1 R | 11/01 | | H 0 1 R | 11/01 A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 | | | O L | (全 9 頁) |

(21) 出願番号 特願平8-92075

(22) 出願日 平成8年 (1996) 4月15日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 塚越 功

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(72) 発明者 松田 和也

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(72) 発明者 小林 宏治

茨城県下館市大字五所宮1150番地 日立化成工業株式会社五所宮工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物および該組成物からなる接続部材

(57) 【要約】

【課題】 接続部の信頼性が高くかつ汎用溶剤により容易に補修可能な接着剤組成物および接着部材を提供する。

【解決手段】 本発明の接着剤組成物は、シアネートエステル樹脂／エポキシ樹脂／潜在性硬化剤を必須とし、熱可塑性樹脂を含むのが好ましい。ここで、シアネートエステル樹脂は、25重量%以下である一方、潜在性硬化剤を含むエポキシ樹脂が30重量%以上であり、さらには、潜在性硬化剤がイオン重合性の触媒型硬化剤であり、かつ、マイクロカプセル状であることが好ましい。また、本発明の接着部材は、このような接着剤組成物と、その接着剤組成物に対し0.1～20体積%の導電粒子とを含有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分を必須とすることを特徴とする接着剤組成物。

- (1) シアネートエステル樹脂
- (2) エポキシ樹脂
- (3) 潜在性硬化剤

【請求項 2】 下記成分を必須とすることを特徴とする接着剤組成物。

- (1) シアネートエステル樹脂
- (2) エポキシ樹脂
- (3) 潜在性硬化剤
- (4) 熱可塑性樹脂

【請求項 3】 シアネートエステル樹脂が 25 重量%以下である一方、潜在性硬化剤を含むエポキシ樹脂が 30 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 潜在性硬化剤がイオン重合性の触媒型硬化剤であり、かつ、マイクロカプセル状であることを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の接着剤組成物。

【請求項 5】 請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 記載の接着剤組成物と、上記接着剤組成物に対し 0.1～20 体積%の導電粒子とを含有してなることを特徴とする接続部材。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば液晶パネルや IC チップ等の電子部品において 2 つの相対峙する電極間に形成し、両電極を接続するのに好適な接着剤組成物、および該接着剤組成物を含む接続部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 2 つの回路基板同士を接着すると共に、これらの電極間で電氣的導通を得る接着剤としては、スチレン系やポリエステル系などの熱可塑性物質や、エポキシ系やシリコン系などの熱硬化性物質が知られている。

【0003】 このような接着剤としては、接着剤中に導電性粒子を配合して、加圧により接着剤の厚み方向に電氣的接続を得るもの（例えば特開昭 55-104007 号公報参照）と、導電性粒子を用いずに接続時の加圧により電極面の微細凹凸の接触により電氣的接続を得るもの（例えば特開昭 60-262430 号公報参照）とがある。

【0004】 ところで、これらの接着剤による接続においては、電氣的に接続不良であったり、接続後に電子部品や回路が不良になると、電極や回路間を剥がす等した後、接着剤を溶剤等で除去し、その後、再度良品を接着剤により接続する、いわゆるリワーク処理が行われている。

【0005】 この場合、例えば、アセトン、メチルエチ

ルケトン、トルエン、リグロイン、テトラヒドロフラン、アルコール等の汎用溶剤を用いて、周辺的良好部に悪影響を与えずに、微細回路や電極上の接着剤を迅速かつ容易に除去することが、接続作業性の向上や、製造コスト低減の点から重要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、回路接続部の信頼性、即ち耐熱性や耐湿性等を考慮した場合には、エポキシ系等の熱硬化性接着剤が有効である。

10 **【0007】** しかしながら、この場合の補修方法は、汎用溶剤では困難なため、エポキシ剥離剤などの強烈な溶剤を用いる必要があり、このため、再接続部への剥離剤成分である酸やハロゲン化合物の影響により、回路の腐食や電食が発生し接続部の信頼性が低下する、という問題がある。

【0008】 その一方、熱可塑性接着剤の場合には、熱硬化性接着剤と比較すると、リワークが比較的容易であるが、耐熱性が不足し、接続部の信頼性が低下する、という問題がある。

20 **【0009】** そのため、接着剤にリワーク性を付与する試みの一つとして、特開平 5-28828 号公報には、シアネートエステル樹脂/熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂/金属化合物触媒の系が示されており、金属化合物触媒としては有機金属化合物、金属キレート化合物、有機金属塩が例示されている。ここで、シアネートエステル樹脂の金属化合物触媒としては、オクチル酸亜鉛、アセチルアセトン鉄、ジブチル錫マレート、ナフテン酸コバルトなどが既に知られている。

30 **【0010】** なおシアネートエステルとエポキシ樹脂の反応生成物については、特公昭 46-41112 号公報により公知であるが、硬化に数時間が必要であり、反応性が劣ると共に、耐熱性が不十分である、という問題もあった。

【0011】 さらに、特開平 5-28828 号公報によれば、従来に比べリワーク性は向上するものの、この系を電子部品の電極接続用とした場合、金属化合物触媒の残存により通電耐湿試験における電食が発生しやすく、また硬化時の低温化が不十分である、等の問題がある。

40 **【0012】** なお、電食とは、電極間における局部電池の形成により、電極材料が隣接電極間に例えばデンドライトと呼ばれる形状で移行する現象であり、従来から銀のマイグレーション等として既知の現象であるが、最近の電極間距離の減少による高密度化により益々問題視されており、接続材料から Co, Cu, Fe 等の金属類や、塩素などの不純物イオンを低減する努力が続けられている。

【0013】 また硬化時の低温化は、電極接続時の基板の伸びの抑制により、高密度電極の正確な位置合せを得る点からも重要であり、本用途においては短時間接続による接続作業の高速化と合せて低温接続が必要であり、

同公報によれば主剤であるシアネートエステルとエポキシ樹脂を金属化合物触媒により反応を促進させ、その実施例では180℃、20秒といった硬化性が可能とされている。

【0014】そこで、本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたもので、高密度電極の低温短時間接続が可能であり、接続部の信頼性が高くかつ汎用溶剤により容易に補修可能な接着剤組成物、および該接着剤組成物からなる接続部材を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明に係る接着剤組成物は、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤の成分を必須とすることを特徴とする。

【0016】請求項2記載の発明に係る接着剤組成物は、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤、熱可塑性樹脂の成分を必須とすることを特徴とする。

【0017】請求項3記載の発明では、請求項1または請求項2記載の接着剤組成物において、シアネートエステル樹脂が25重量%以下である一方、潜在性硬化剤を含むエポキシ樹脂が30重量%以上である、ことを特徴とする。

【0018】請求項4記載の発明では、請求項1、請求項2または請求項3記載の接着剤組成物において、潜在性硬化剤がイオン重合性の触媒型硬化剤であり、かつ、マイクロカプセル状である、ことを特徴とする。

【0019】請求項5記載の発明に係る接続部材は、請求項1、請求項2、請求項3または請求項4記載の接着剤組成物と、上記接着剤組成物に対し0.1～20体積%の導電粒子と、を含有してなることを特徴とする。

【0020】このため、本発明によれば、接続時に、主成分であるエポキシ樹脂の自己重合反応が潜在性硬化剤により優先して発生し、シアネートエステル樹脂の自己重合やエポキシ樹脂との反応は比較的低位であるので、エポキシ樹脂の自己重合反応熱などにより接続信頼性を維持する程度までの凝集力が発生する。

【0021】そのため、シアネートエステル樹脂は溶剤に一部可溶もしくは膨潤可能な状態であるため、リワーク性を有するものと考えられる。これは接続時の温度条件が200℃以下で、好ましくは175℃で数十秒程度の限られた条件下で、かつ非金属系である潜在性硬化剤との特殊な組み合わせのなかで見いだされた現象とみられる。

【0022】そして、この接着剤系は接続後の硬化により、エポキシ樹脂硬化物を例えば海とした場合、シアネートエステル樹脂は島状に存在するか、あるいはシアネート基やエステル基の作用によって、シアネートエステル樹脂が金属や酸化金属で構成される回路類の表面に吸着形成されて、シアネートエステル樹脂が回路類の表面

に高濃度に傾斜的に存在するものと考えられる。

【0023】そのため、硬化系内のシアネートエステル樹脂の島状もしくは傾斜部等の高濃度部は、汎用溶剤により比較的容易に膨潤または溶解し、またはこの部分がきっかけとなって、硬化物を膨潤または溶解して補修可能となり、リワーク性を付与するものと考えられる。

【0024】また、本発明の組成物を回路の接続部材とした場合、フィルム状物がその海・島状構造によって、やや不透明性となるので、回路の位置合わせ時に透過光の乱反射によりガラス回路上の透明電極の認識が容易である特徴も合わせて有する。

【0025】さらに、シアネートエステル樹脂は、接続時に低粘度であるため、接続時の温度条件が175℃以下数十秒程度の条件下で粘度が低くなり、接着剤の流動による抵抗が少なくなるので、接続回路の変形を生じない。したがって、回路の位置ずれを生じ難く、微細回路の接続に好適である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る接着剤組成物、および該接着剤組成物からなる接続部材の実施形態を詳細に説明する。

【0027】本発明に係る接着剤組成物は、シアネートエステル樹脂／エポキシ樹脂／潜在性硬化剤を必須とすることを特徴とし、これらの成分にはさらに熱可塑性樹脂を含有することも可能である。

【0028】特に、シアネートエステル樹脂が25重量%以下である一方、潜在性硬化剤を含むエポキシ樹脂が30重量%以上であることが望ましく、さらには、潜在性硬化剤がイオン重合性の触媒型硬化剤であり、かつ、マイクロカプセル状であることがより望ましい。

【0029】また、本発明に係る接続部材は、上記接着剤組成物の100重量部に対し、さらに0.1～20体積%の導電粒子を含有してなることを特徴としている。

【0030】ここで、本発明で用いる「シアネートエステル樹脂」としては、分子鎖中に少なくとも1つのシアネート基を有するモノマー、オリゴマー、およびこれらの誘導体を含み、これらの分子量は150～2000程度が好ましい。150未満では、結晶化し易く、溶解性が低下し、また接着剤系の凝集力が低下して、高接着力が得にくいからである。その一方、2000を越えると、他の成分との相溶性が低下してしまい、その取り扱いが難しくなるからである。なお、本発明でいう分子量は、重量平均分子量（GPC法によるスチレン換算値）である。

【0031】ここで、これらシアネートエステルの商品名をメーカー名と共に例示すると、2,2'-ジ（4-シアナトフェニル）プロパン…商品名スカイレックスCA200（三菱瓦斯化学）、AROCY・B-10、30、50（旭チバ）、ジ（4-シアナト3,5ジメチルフェニル）メタン…AROCY M-10、20、ジ

(4-シアナトフェニル)チオエーテル…AROCY・T-10、20、2.2'-ジ(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン…AROCY・F-10、ジ(4-シアナトフェニル)エタン…AROCY・L-10、フェノール/ジシクロペンダジエン共重合体のシアネート…XU71787(ダウケミカル)、フェノールノボラックシアネート…Primaster PT (Allid Signal)等がある。

【0032】また、本発明で用いる「エポキシ樹脂」としては、例えば、エピクロルヒドリンとビスフェノール A や、F、D 等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとフェノールノボラックやクレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック樹脂が代表的であり、その他、グリシジルアミン、グリシジルエステル、脂環式、複素環式、フロム化エポキシ等の 1 分子内に 2 子以上のオキシラン基を有する各種のエポキシ化合物が適用可能である。

【0033】これらは、単独又は 2 種以上混合して用いることが可能である。これらエポキシ樹脂は、不純物イオン (Na^+ 、 Cl^- 等) や、加水分解性塩素等を 300 ppm 以下に低減した高純度品を用いることが、電食や、エレクトロマイグレーション防止のために好ましい。

【0034】特に、上記したエポキシ樹脂の中では、ビスフェノール型エポキシ樹脂が分子量の異なるグレードで広く入手可能であり、接着性や反応性等を任意に設定できることから好ましい。

【0035】なかでもビスフェノール F 型エポキシ樹脂は、粘度が特に低いことから流動性を広範囲に設定できることや、液状であり粘着性も得やすいことから特に好ましい。

【0036】また、1 分子内に 3 個以上のオキシラン基を有するいわゆる多官能エポキシ樹脂も、組成物の架橋密度を向上し耐熱性が向上するので好ましく、溶剤による補修性を保つために組成物中に占める多官能エポキシ樹脂の割合を 20% 以下として使用できる。

【0037】ところで、組成物中に占める割合は、シアネートエステルが 25 重量% 以下である一方、潜在性硬化剤を含むエポキシ樹脂が 30 重量% 以上である。

【0038】つまり、シアネートエステルの好ましい割合は、1~25 重量% であり、2~11 重量% がより好ましい。この量が少ない場合には、溶剤によるリワーク性が不足する一方、多い場合には、接続部の信頼性が不足するからである。

【0039】エポキシ樹脂は、リワーク性の許す限り多量に添加して良く、その好ましい割合は 30~90 重量% であり、40~80 重量% がより好ましい。この量が少ない場合には、エポキシ樹脂の硬化に基づく耐熱性が不足する一方、多い場合には、リワーク性が不足するからである。

【0040】次に、本発明で用いる「潜在性硬化剤」としては、イミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等、及びこれらの変性物があり、これらは単独または 2 種以上の混合体として使用できる。

【0041】これらは、アニオン又はカチオン重合型等のいわゆるイオン重合体の触媒型硬化剤であり、速硬化性を得易く、また化学当量的な考慮が少なくても良いことから好ましい。

【0042】特に、これらの中では、イミダゾール系のものが非金属系であり電食にくく、また反応性や接続信頼性の点から特に好ましい。ここで、硬化剤としてはその他に、ポリアミン類、ポリメルカプタン、ポリフェノール、酸無水物等の適用や前記触媒型硬化剤との併用も可能である。

【0043】長期保存性と速硬化性という矛盾した特性の両立が要求される本発明の好ましい形態としては、これらの硬化剤を核として、ポリウレタン系、ポリエステル系等の高分子物質や、Ni、Cu 等の金属薄膜及びケイ酸カルシウム等の無機物で被覆したマイクロカプセル型であることが好ましい。

【0044】また、カプセル型硬化剤の使用に当たって注意すべき点は、カプセルの粒径を例えばフィルム状接着剤の厚みよりも小さくして、保存時のカプセル破壊を防止することや、カプセルの被覆層の材質を組成物や溶剤等に対して耐性のあるものを使用することである。

【0045】さらに、硬化剤の活性温度は、40~200℃ が好ましい。40℃ 未満であると、室温との温度差が少なく、保存に低温が必要である一方、200℃ を越すと、接続の他の部材に熱影響を与えからである。このような理由から、さらに 50~150℃ であるほうがより好ましい。

【0046】ここで、硬化剤の活性温度は、DSC (示差走査熱量計) を用いて計測し、エポキシ樹脂と硬化剤の配合物を試料として室温から 10℃/分 で昇温させた時の発熱ピーク温度のことをいう。なお、活性温度は、低温側であると反応性が勝るが、保存性が低下する傾向にあるので、これらを考慮して決定するようにする。

【0047】次に、本発明で用いる「熱可塑性樹脂」としては、熱可塑性樹脂はフィルム形成やリワーク性の向上を目的に必要なに応じて用いるものである。フェノキシ樹脂を含む高分子量エポキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリエーテルイミド、ポリビニル、エポキシアクリレート、例えばスチレン等の各種の熱可塑性エラストマー等があり、これらの混合物や共重合物でも良い。

【0048】これらは、シアネートエステルやエポキシ樹脂との相溶性や接続部材の特性を考慮して決定され

る。

【0049】これらの樹脂は、水酸基やカルボキシル基等の極性基を含有すると、エポキシ樹脂との相溶性が向上し、均一な外観や特性を有するフィルムが得られるので、硬化時の反応促進による短時間硬化を得る点からも好ましい。

【0050】これら熱可塑性樹脂の分子量は、2000以上がフィルム形成性の点から好ましく、また組成物中に占める割合は、フィルム形成が可能であればできるだけ少量とすべきであり、好ましくは40重量%以下である。

【0051】ここで、これらの中で、好ましい実施態様であるフェノキシ樹脂について説明する。

【0052】フェノキシ樹脂は、分子量が10,000以上の高分子量エポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂と構造が似ていることから、エポキシ樹脂と相溶性がよく、また接着性も良好な特徴を有する。分子量の大きいほどフィルム形成性が容易に得られ、また接続時の流動性に影響する熔融粘度を添加量により広範囲に設定できるからである。

【0053】ビスフェノールAから導入された一般的なフェノキシ樹脂に比べ、ビスフェノールFから導入品は、相溶性や流動性の制御が行い易く、さらに好ましい。

【0054】なお、本発明で必要に応じて用いる粘着付与剤としては、ロジンやテルペン等の天然物系樹脂、脂肪族、脂環族、芳香族、クマロン・インデン、スチレン系等の重合系樹脂、及びフェノールやキシレン系等の縮合系樹脂等があり、これらの変性体や誘導体でも良い。これらは、単独もしくは2種類以上混合して用いることができ、接着剤系の凝集力を高める点から軟化点40℃以上の固形物が好ましい。

【0055】また、上記のような成分の接着剤組成物中には、通常の添加剤等として、例えば、充填剤、軟化剤、促進剤、老化防止剤、接着剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤および、フェノール樹脂やメラミン樹脂、イソシアネート類等の硬化剤や触媒等を含有することもできる。

【0056】これらの中では、導電粒子やシリカ等の充填剤及びシラン、チタン、クロム、ジルコニウム、アルミニウム、等の各系のカップリング剤が特に有用である。

【0057】カップリング剤としては、アミノ基やエポキシ基、及びイソシアネート基含有物が、接着性の向上の点から特に好ましい。

【0058】また、導電粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、ハンダ等の金属粒子やカーボン等があり、これらと非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等に前記導電層を被覆等して形成したものでも良い。

【0059】プラスチックを核とした場合や、熱溶融金

属粒子の場合は、加熱加圧により変形性を有するので、接続時に電極との接触面積が増加して、信頼性が向上するので、より好ましい。導電粒子は、0~30体積%、好ましくは接着剤組成物に対し20体積%以上とすることにより均一導電性とすることや、0.1~20体積%とすることにより厚み方向に導電性の異方導電性とすることも可能である。また、これらの粒子の表面に接続時に熔融する絶縁層を形成することもできる。

【0060】本発明の接着剤組成物は、一液型接着剤として、なかでもフィルム状接着剤として、特に有用である。

【0061】この場合、例えば、上記で得た接着剤組成物を溶剤あるいはエマルジョンの場合の分散液等として液化化して、離形紙等の剥離性基材上に形成し、あるいは不織布等の基材に前記配合液を含浸させて剥離性基材上に形成し、硬化剤の活性温度以下で乾燥して、溶剤あるいは分散液等を除去すればよい。

【0062】この時、用いる溶剤は、芳香族炭化水素系と含酸素系の混合溶剤が、材料の溶解性を向上させる点から好ましい。ここで、含酸素系溶剤のSP値は、8.1~10.7の範囲とすることが潜在性硬化剤の保護上好ましく、酢酸エステル類がより好ましい。

【0063】また、溶剤の沸点は、150℃以下が適用可能である。沸点が150℃を超すと、乾燥に高温を要し、潜在性硬化剤の活性温度に近いことから潜在性の低下を招く一方、低温では、乾燥時の作業性が低下するからである。このため、沸点が60~150℃が好ましく、さらに70~130℃のほうがより好ましい。

【0064】特に、本発明の接着剤組成物がフィルム状接着剤である場合、導電粒子含有量と、非含有量による複合層や、硬化性やリワーク性に差を有する複合層とする等の機能性の分離形成も可能である。フィルム状の場合には、一定厚みで、かつ、連続状で形成可能なため、接続作業の自動化が計れるので、接続作業性が向上する等の利点を有するからである。

【0065】次に、以上のような各成分からなる本発明の接着剤組成物を用いた回路や電極の接続について説明する。

【0066】この方法は、接着剤組成物を、基板上の相対立する電極間に形成し、加熱加圧により両電極の接触と基板間の接着を得る電極の接続方法である。

【0067】電極を形成する基板としては、半導体、ガラス、セラミック等の無機物、ポリイミド、ポリカーボネート等の有機物、ガラス/エポキシ等のこれら複合体の各組み合わせが適用可能である。

【0068】次に、本発明の実施例1~15、およびその評価方法や評価結果を、詳細に説明する。

【0069】なお、実施例1~15における組成物の内容を次に示す表1に、これらの評価結果を後述の表2に示す。

【0070】

* * 【表1】

表1

| No. | 74-トキシド エポキシ | 硬化剤 | 硬化剤 | 導電粒子 |
|-------|-----------------------|--------------|-------|---------|
| 実施例1 | B-30/25 980/45 | 3742/30 | — | — |
| 2 | B-30/25 980/45 | 3742/30 | — | プラ2 VOL |
| 3 | B-30/25 983/35 | 3921/30 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 4 | B-30/10 983/50 | 3921/30 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 5 | B-10/10 983/35+201/15 | 3921/30 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 6 | B-10/10 983/20 | 3921/30 | ZI/30 | プラ2 VOL |
| 7 | B-30/20 983/20 | 3921/30 | ZI/30 | プラ2 VOL |
| 比較例1 | — 983/60 | 3921/30 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 比較例2 | B-30/25 983/65 | Co/2 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 比較例3 | B-30/25 983/35 | Co/2+3921/30 | ZI/10 | プラ2 VOL |
| 実施例8 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | PK/20 | 被覆15VOL |
| 9 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | Pv/20 | 被覆15VOL |
| 10 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | W1/20 | 被覆15VOL |
| 11 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | WS/20 | 被覆15VOL |
| 実施例12 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | PK/20 | Ni15VOL |
| 13 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | Pv/20 | Ni15VOL |
| 14 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | W1/20 | Ni15VOL |
| 15 | B-30/10 983/30 | 3921/40 | WS/20 | Ni15VOL |

【0071】

【実施例】

<実施例1>この実施例1は、AROCY・B-30（シアネートエステル樹脂、旭チバ株式会社商品名。表1中にて“B-30”と略す。）を、エピコートYL-980（ビスフェノールA型高純度液状エポキシ樹脂、加水分解性塩素イオン150ppm、油化シェルエポキシ株式会社製商品名。表1中にて“980”と略す。）と、潜在性硬化剤ノバキュア3742（イミダゾール変性体を核としその表面をポリウレタン系被膜で被覆してなる平均粒径2 μ mのマイクロカプセル型硬化剤を液状エポキシ樹脂に分散したマスターバッチ型硬化剤、硬化剤/エポキシ樹脂の比1/2、活性温度124℃、旭化成工業株式会社製商品名。表1中にて“3742”と略す。）、およびエポキシ系シランカップリング剤を、その記述順に固形分比で25/45/30/0.5となるように混合した組成物である。

【0072】<実施例2>この実施例2は、実施例1の組成物100重量部に対し、2体積部の導電粒子（平均粒径5 μ mのスチレン-ジビニルベンゼン共重合樹脂球の表面に金属薄層を有する。表1中にて“プラ”と略す。）を2体積部添加し、攪拌した組成物である。

【0073】なお、実施例1、2の評価方法は、これら実施例1、2の組成物を用いて、ライン幅30 μ m、ピッチ60 μ m、厚み20 μ mの銅回路上に錫の薄層を有

するフレキシブル回路板（FPC）と、全面に酸化インジウム（ITO）の薄層を有する厚み0.7mmのガラス板とを、170℃-30kg/cm²-20秒により、幅2mmで接続した。

【0074】この際、あらかじめガラス板の接続部ITO上に、シルクスクリーンで厚み20 μ mとなるように組成物を塗布形成した。なお、組成物は無溶剤なので形成後の乾燥は不要であった。

【0075】<実施例3>この実施例3は、AROCY・B-30と、エピコートYL-983U（ビスフェノールF型高純度液状エポキシ樹脂、加水分解性塩素イオン110ppm、油化シェルエポキシ株式会社製商品名。表1にて“983”と略す。）と、潜在性硬化剤ノバキュア3921HP（イミダゾール変性体を核としその表面をポリウレタン系被膜で被覆してなる平均粒径2 μ mのマイクロカプセル型硬化剤を、ビスフェノールF型高純度液状エポキシ樹脂に分散したマスターバッチ型硬化剤、硬化剤/エポキシ樹脂の比1/2、活性温度111℃、旭化成工業株式会社製商品名。表1にて“3921”と略す。）を、トルエン/酢酸ブチル=50/50（重量比）の混合溶剤に溶解した。

【0076】さらに、熱可塑性樹脂としてZX-1356（ビスフェノールFより誘導されるフェノキシ樹脂、分子量50,000、水酸基含有、東都化成株式会社製商品名。表1にて“ZX”と略す。）を上記のものに混

合するが、その際、上記記述順に固形分比で25/35/30/10となるように混合し、固形分40%の溶液とした。

【0077】そして、上記混合液の固形分100重量部に対し、1.0重量部のエポキシ系シランカップリング剤と、実施例2の導電粒子と同等の導電粒子を2体積部だけ添加攪拌し、ポリテトラフルオロエチレンフィルム（セパレータ）上にロールコータを用いて塗布し、その後、100℃10分の乾燥により、接着剤層の厚みが20μmのフィルム状物を得た。

【0078】＜実施例4＞この実施例4は、表1に示すように、実施例3と成分が同様であるが、各成分の配合比を、固形分比で10/50/30/10と変更したものである。

【0079】＜実施例5＞この実施例5は、表1に示すように、実施例3、4の成分の他に、液状エポキシ樹脂として、クオートレックス2010（ノボラック型高純度液状エポキシ樹脂、加水分解性塩素イオン100ppm、ダウケミカル株式会社製商品名。表1にて“201”と略す。）も使用した。そして、各成分の配合比を、固形分比で10/50（983が35で、201が15）/30/10としたものである。

【0080】＜実施例6＞この実施例6は、表1に示すように、シアネートエステル樹脂として、AROCY・M-10（シアネートエステル樹脂、旭チバ株式会社商品名。表1にて“M-10”と略す。）を用いた。そして、各成分の配合比を、固形分比で10/20/30/30としたものである。

【0081】＜実施例7＞この実施例7は、表1に示すように、実施例3等と成分が同様であるが、各成分の配合比を、固形分比で20/20/30/30と変更したものである。なお、実施例3～7の評価方法は、このフィルム状物を用いて、ライン幅30μm、ピッチ60μm、厚み20μmの銅回路路上に錫の薄層を有するフレキシブル回路板（FPC）と、全面に酸化インジウム（ITO）の薄層を有する厚み1.1mmのガラス板とを、170℃-30kg/cm²-20秒により、幅1.5mmで接続した。この際、あらかじめFPC上にフィルム状物を貼り付けた後、70℃-5kg/cm²-5秒の仮接続を行い、次いでセパレータを剥離してITOとの接続を行った。

【0082】次に、上記実施例と比較するため、比較例1～3を説明する。

【0083】＜比較例1＞この比較例1は、表1に示すように、シアネートエステル樹脂を含まないようにしたものである。

【0084】＜比較例2＞この比較例2は、表1に示すように、実施例3等とほぼ同様であるが、潜在性硬化剤を用いずに、金属化合物触媒としてナフテン酸コバルト（表1にて“Co”と略す。）1重量部を用いたもので

ある。

【0085】＜比較例3＞この比較例3は、表1に示すように、潜在性硬化剤（3921）と金属化合物触媒“Co”とを併用した。

【0086】＜実施例8＞この実施例8は、表1に示すように、シアネートエステル樹脂（B-30）、エポキシ樹脂（980）、および潜在性硬化剤（3921）については上記実施例3等と同様であるが、熱可塑性樹脂および導電粒子の種類を変えた。つまり、この実施例8で熱可塑性樹脂として新しく用いたものは、PKHA（ビスフェノールAより誘導されるフェノキシ樹脂、分子量25,000、水酸基6%、ユニオンカーバイト株式会社製商品名。表1にて“PK”と略す。）であり、また導電粒子として新しく用いたものは、実施例2の粒子の表面に厚み約0.3μmのスチレン系被膜を有する表面絶縁処理粒子（表1にて“被覆”と略す。）を15体積部添加した。そして、各成分の配合比を、10/30/40/20とした。

【0087】＜実施例9＞この実施例9は、表1に示すように、熱可塑性樹脂以外の成分は、実施例8と同様である。つまり、この実施例9では、熱可塑性樹脂として、PVB-3000K（ポリビニルブチラル、分子量30,000、水酸基含有、電気化学工業株式会社製商品名。表1にて“PV”と略す。）を用いたものである。そして、各成分の配合比を、実施例8と同様に、10/30/40/20とした。

【0088】＜実施例10＞この実施例10は、表1に示すように、熱可塑性樹脂以外の成分は、実施例8、9と同様である。つまり、この実施例10では、熱可塑性樹脂として、タフテックM-1913（カルボキシル化SEBS、旭化成株式会社製商品名。表1にて“M1”と略す。）を用いたものである。そして、各成分の配合比を、実施例8、9と同様に、10/30/40/20とした。

【0089】＜実施例11＞この実施例11は、表1に示すように、熱可塑性樹脂以外の成分は、実施例8～10と同様である。つまり、この実施例11では、熱可塑性樹脂として、WS-023（アクリルゴム、水酸基及びカルボキシル基含有、帝国化学産業株式会社製商品名。表1にて“WS”と略す。）を用いたものである。そして、各成分の配合比を、実施例8～10と同様に、10/30/40/20とした。

【0090】＜実施例12＞この実施例12は、表1に示すように、導電粒子以外は実施例8のものと同様で、導電粒子として平均粒径3μmのニッケル（表1にて“Ni”と略す。）を15体積部添加したものである。

【0091】＜実施例13＞この実施例13は、表1に示すように、導電粒子以外は実施例9のものと同様で、導電粒子として、実施例12と同様に、平均粒径3μmのニッケル（表1にて“Ni”と略す。）を15体積部

10

20

30

40

50

添加したものである。

【0092】＜実施例14＞この実施例14は、表1に示すように、導電粒子以外は実施例10のものと同様に、導電粒子として、実施例12、13と同様に、平均粒径3 μ mのニッケル（表1にて“Ni”と略す。）を15体積部添加したものである。

【0093】＜実施例15＞この実施例15は、表1に示すように、導電粒子以外は実施例11のものと同様に、導電粒子として、実施例12～14と同様に、平*

*均粒径3 μ mのニッケル（表1にて“Ni”と略す。）を15体積部添加したものである。

【0094】次に、各実施例1～15および比較例1、2の評価結果を、表2を参照して説明する。

【0095】表2に、各実施例1～15および比較例1、2の評価結果を示す。

【0096】

【表2】

表2

| No | リワーク性 | 信頼性 | 電食性 | 不純物イオン |
|-------|-------|-----|-----|--------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | × | ○ | ○ | ○ |
| 比較例2 | ○ | × | — | × |
| 実施例8 | ○ | ○ | × | × |
| 9 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 11 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例12 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 13 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 14 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 15 | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0097】まず、表2において、“リワーク性”は、上記接続部のFPCをITOから剥離し、ITO上に残存する一定面積（20×2mm）の接着剤をアセトンに浸漬した綿棒で拭きとるのに要した時間を、30秒以内を“○”、2分以上を“×”で示した。

【0098】また、“信頼性”は、初期抵抗に対する85℃85%RH-1000h後の接続抵抗値の上昇倍率であり、FPCの隣接回路の抵抗200点の $x+3\sigma$ の処理前後の比率が2倍以内である場合を“○（良好）”、4倍以上である場合を“×（不良）”で示した。

【0099】“電食性”は、前記FPCを櫛形回路とし、隣接電極に50Vの電位差を設け85℃85%RH-500h後の外観を200倍の金属顕微鏡で観察し、異常の有無を検出し、有の場合を“×”、無の場合を“○”とした。

【0100】“不純物イオン”は、硬化後の組成物を純水中で100℃20h抽出し、抽出水をイオンクロマト

グラフで測定するもので、ここでは塩素イオン（Cl）濃度が10ppm以下の場合を“○”、20ppm以上の場合を“×”で示した。

【0101】その結果、実施例1～15は、表2に示すように、いずれもリワーク性および信頼性の点で、いずれも良好な結果が得られ、さらに実施例8を除いては電食性および不純物イオンの点でも良好な結果が得られた。

【0102】特に、実施例1の場合、組成物が無溶剤なので室温でも液状であり、接続時に対抗する電極同士が十分に接続可能なため、回路面の微細凹凸の直接接点により導電粒子のない場合も接続可能であった。

【0103】実施例2の導電粒子は、回路の凹凸吸収剤となった。

【0104】実施例3～7は、接続部材が一定厚みのフィルム状物なので、接続作業が極めて容易であった。

【0105】実施例8～11は、表面絶縁処理粒子を用いたので、15体積部と多量の添加が可能であり、微小

な電極上に多数の粒子を確保することが可能であった。

【0106】実施例12～15は、実施例8～11と各々導電粒子を変更しているが、表2に示すように、いずれも良好な結果を示した。

【0107】これに対し、比較例1は、シアネートエステル樹脂を有しないのでリワークが困難で、リワーク性が悪かった。

【0108】比較例2は、170℃-20秒で反応が不十分であったため、接続抵抗が高く、信頼性が悪かった。

【0109】比較例3は、この表2に調査結果を示していないが、金属イオンの影響とみられ、電食性が悪かった。

【0110】次に、上記実施例4、8、15および比較例1の接続部材を用いて、半導体チップを基板と接続してみた。

【0111】具体的には、ガラス板上に、半導体チップ(3×10mm、高さ0.5mm、主面の4辺周囲にバンプと呼ばれる50μm角、高さ20μmの突起した金電極が形成されている。)のバンプ配置と対応した接続端子を有するITO回路を形成した配線板を用意した。

【0112】そして、半導体チップのバンプ面と、配線板の回路との間に前記接続部材からなるフィルムを裁置した。この時、各フィルムは、室温で粘着性を有しておりバンプ面に簡単に仮接続できた。この後、セパレータを剥離し、ガラス回路とバンプの位置合わせを行い、次いで160℃-30g/バンプ-25秒の加熱加圧で接続した。

【0113】その結果、上記接続品は、接続部への気泡混入がなかった。

【0114】また、接続品の導通チェックを行ったところ、いずれも良好な接続であり、バンプ間のショートも無かった。

【0115】さらに、PCT(プレッシャークッカーテ

スト)-121℃-100h後も、各例とも良好だった。接続部断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例4及び実施例8の接続部材を用いたものには、プラスチック粒子が加圧方向に潰されるように、また実施例15の接続部材を用いたものには、一部のバンプにニッケルが突き刺さるように、それぞれ導電粒子を介して接続端子と良く接続していた。

【0116】またさらに、各実施例の接続品を、接着剤硬化物のTg130℃より高い150℃に加熱し硬化物の凝集力を低下させて、半導体チップを配線板から剥離後、アセトン中に浸漬して5分後に洗浄したところ、接着剤の除去が可能であった。

【0117】これに対し、比較例1の接続部材を用いたものの場合、接着剤の除去が不可能であった。

【0118】以上は、代表的な配合の評価結果であるが、本発明の他実施例の接続部材の場合でも同様に半導体チップの接続およびリワークが可能であった。

【0119】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明では、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、潜在性硬化剤を接着剤組成物を必須成分とし、またこのような接着剤組成物に対し0.1～20体積%の導電粒子を含有してなる接着部材としたため、接続時に、主成分であるエポキシ樹脂の自己重合反応が潜在性硬化剤により優先して発生し、シアネートエステル樹脂の自己重合やエポキシ樹脂との反応は比較的低位であるので、エポキシ樹脂の自己重合反応熱などにより接続信頼性を維持する程度までの凝集力が発生する。

【0120】このため、シアネートエステル樹脂は溶剤に一部可溶もしくは膨潤可能な状態で、リワーク性を有するので、接続部の信頼性が高く、かつ汎用溶剤により容易に補修可能な接着剤組成物および接着部材を提供することが可能になる。